

## RECOVERY URANIUM DAN THORIUM DARI CAMPURAN URANIUM THORIUM SECARA EKSTRAKSI-STRIPPING

Ghaib Widodo, Syamsul Fatimah, Yanlinastuti

Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir – BATAN

Kawasan Puspiptek, Serpong, Tangerang Selatan 15314

E-mail: ghaibwido@yahoo.com

(Naskah diterima: 03 Oktober 2011, disetujui: 04 April 2012)

### ABSTRAK

**RECOVERY URANIUM DAN THORIUM DARI CAMPURAN URANIUM-THORIUM SECARA EKSTRAKSI STRIPPING.** Telah dilakukan percobaan ekstraksi-*stripping* untuk meng-*recovery* uranium dan thorium dari campuran uranium dengan thorium. Seperti diketahui bahwa thorium merupakan hasil fisi dari bahan bakar yang menggunakan bahan uranium sebagai *meat*-nya. Setelah bahan bakar yang mengandung uranium diiradiasi, maka sebagian uranium akan meluruh salah satu thorium hasil fisinya tadi. Percobaan ini bertujuan agar uranium maupun thorium yang diekstraksi-*distripping* dapat diumpan kembali sebagai bahan bakar. Dalam percobaan ekstraksi-*stripping* uranium-thorium ini dilakukan dengan memvariasi campuran simulasi antara uranium-thorium: 5% U, 10% U, 15% U, 20%U, dan 25%U. Berikutnya campuran pengekstrak TBP bervariasi 25%, 30%, 35%, 40%, 48%, 60% dan 70%, sementara kerosin dipakai sebagai pengencer dan persentasenya menyesuaikan jumlah TBP. Setelah percobaan ekstraksi selesai dilakukan *stripping* menggunakan air panas pada suhu 60-70 °C dengan variasi asam nitrat. Hasil percobaan diperoleh uranium dengan kadar 93,6924% dengan pengekstrak TBP/kerosin : 30%/ 70% dan thorium 92,0754% TBP/kesonin: 48%/52% dengan proses *stripping* menggunakan air panas 60-70 °C berkeasaman 0,6 N untuk thorium hasil *stripping* sebesar 98,6392 % dan untuk uranium hasil *stripping* sebesar 88,9873% pada keasaman 0,5 N.

**Kata kunci:** recovery, uranium, thorium, ekstraksi-*stripping*.

### ABSTRACT

**RECOVERY OF URANIUM AND THORIUM FROM URANIUM-THORIUM MIXTURE BY EXTRACTION-STRIPPING.** An experiment has been conducted for the recovery of uranium and thorium from uranium-thorium mixture by extraction-*stripping* method. Thorium is one of the fission products of irradiated uranium fuel. This experiment aims to recover both uranium and thorium to be feeded back as fuel. The samples for the extraction-*stripping* of uranium-thorium was made by varying mixtures of uranium-thorium for simulation, i.e. 5% U, 10% U, 15% U, 20% U, and 25% U, with a variation of extractant TBP of 25%, 30%, 35%, 40%, 48%, 60%, and 70%, while the amount/percentage of kerosene used as a diluent was in adjustment with the TBP percentage used. The *stripping* of the extracted product was done by using hot water at a temperature of 70 °C with variation of nitric acid. The experimental results shows that uranium content of 93.6924% was obtained by TBP/kerosene composition of 30%/70% and 92.0754% thorium was obtained for TBP/kerosene composition of 48%/52%. The *stripping* results show that

98.6392% of thorium was obtained for stripping using hot water at 60-70 °C with 0.6 N acidity, while 88.9873% of uranium was recovered for acidity of 0.5 N.

**Key words:** recovery, uranium, thorium, extraction – stripping.

## PENDAHULUAN

Penelitian pengembangan bahan bakar nuklir bentuk logam/ paduan uranium, senantiasa terus dilakukan sejalan dengan harapan Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir (PTBN) - BATAN Serpong, menjadi satu-satunya satker (pusat kerja) yang mampu memproduksi bahan bakar nuklir. Upaya ini dilakukan agar diperoleh bahan bakar bentuk logam yang mempunyai tingkat muat lebih tinggi dibanding bahan bakar sebelumnya seperti UAlx, U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> dll<sup>[1]</sup>. Dari beberapa bahan bakar berbentuk paduan uranium yang sedang dikembangkan oleh PTBN, bahan bakar UMo dan UZr yang mempunyai keunggulan dan sifat karakteristik yang lebih baik<sup>[2,3]</sup>. Sebenarnya di PTBN – BATAN perjalanan bahan bakar paduan UZr penelitian pengembangannya bersamaan dengan bahan bakar paduan UMo.

Bahan bakar baik berbentuk serbuk maupun logam dan berbasis uranium, apabila diiradiasi dalam teras reaktor akan menghasilkan produk fisi salah satunya adalah thorium. Diketahui bahwa produk fisi yang berupa thorium merupakan bahan bakar yang dapat diumpankan kembali sebagai bahan bakar baru. Namun karena thorium bersama aktinida lain masih tercampur dengan uranium, maka perlu dilakukan pemurnian dan pemisahan menggunakan proses ekstraksi - *stripping* agar didapat hasil yang berupa uranium dan thorium murni yang dapat diumpankan kembali sebagai bahan bakar<sup>[4]</sup>.

Berharap proses ekstraksi - *stripping* menggunakan umpan simulasi campuran uranium dengan thorium ini dapat dipersiapkan secara dini, agar kelak dapat dimanfaatkan pada proses olah-ulang bahan

bakar bekas yang telah mengalami proses iradiasi dalam teras reaktor.

## Teori

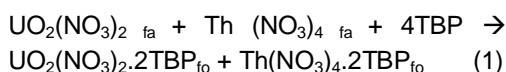
Pada umumnya proses olah-ulang bahan bakar basis uranium dilakukan menggunakan teknologi proses *Purex* (U-Pu). Proses olah ulang bahan bakar campuran U-Th dikenal dengan nama proses *Thorex*. *Thorex* adalah thorium *recovery extraction*, yaitu pemungutan thorium dari campuran thorium dengan uranium (*co-extraction*) dari produk fisi. Prosesnya adalah memisahkan thorium dengan uranium dan memurnikan keduanya thorium dan uranium (Gambar1)<sup>[5]</sup>, sehingga Th dan U bahan fisi tersebut dapat difabrikasi ulang (*refabrication*), yang dapat diumpankan kembali sebagai bahan bakar<sup>[4-5]</sup>.

Proses *Purex* dan proses *Thorex* merupakan proses yang sejenis dan digunakan untuk memungut bahan bakar reaktor. Dalam proses tersebut, bahan yang diinginkan (uranium, plutonium dan thorium) diikat oleh tributil fosfat dilarutkan dalam pengencer hidrokarbon dan dipisahkan dari sebagian besar produk fisi yang tetap berada dalam larutan asam nitrat.

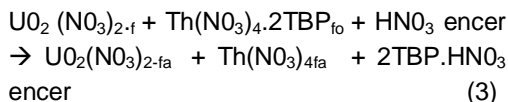
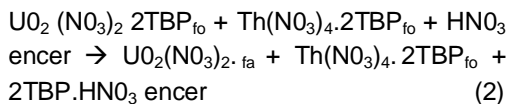
Di dalam proses olah ulang (proses *thorex*) dikenal 3 macam proses *thorex*: (1) proses *thorex* miskin asam, (2) proses *thorex* asam dan (3) proses *thorex* ganda atau kombinasi antara kedua proses tersebut. Pro aktinium dapat dikurangi pada *head-end treatment* sebelum dilakukan ekstraksi dengan menambahkan ion posfat dalam larutan *scrub*. Cara ini dipromosikan untuk dekontaminasi pro aktinium dengan membentuk kompleks pro aktinium yang lebih sulit terekstrasi. Cara lain adalah pada

pengaturan umpan, dilakukan ko-presipitasi pro aktinium dengan mangan dioksida, pada keasaman 1-4 N HNO<sub>3</sub> dan suhu 60-70 °C. Dijesti/ pencernaan menggunakan mangan dioksida 1,5 g/liter, kemudian diendapkan dengan *potassium permanganat* sehingga ada kelebihan mangan nitrat. Di bawah kadar thorium 0,65 M tidak akan mengganggu proses<sup>[6]</sup>.

Reaksi yang terjadi selama proses ekstraksi dan stripping campuran uranium dan thorium diperlihatkan pada reaksi (1), (2), dan (3). Reaksi ekstraksi, sebagai berikut (1)<sup>[6-8]</sup>:



Reaksi *stripping* dengan asam nitrat encer, untuk menghilangkan impuritas dan *entrainment* fasa air dalam fasa organik, tetapi diharapkan tidak ada perubahan senyawa/fasa, sedang reaksi *stripping* sebagai berikut (2-3)<sup>[6-8]</sup>:



Dengan berbagai pertimbangan di atas, dipilih proses *thorex* kombinasi kedua proses (proses *thorex* miskin asam dan proses *thorex* asam), diteliti dan dikembangkan proses *thorex* untuk olah-ulang bahan bakar campuran bekas (U,Th)O<sub>2</sub><sup>[6]</sup>.

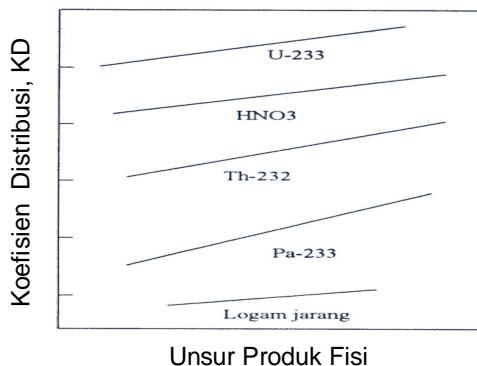
Kesulitan pertama pada pemisahan thorium-uranium dengan produk fisi adalah koefisien distribusi (K<sub>D</sub>) thorium yang kecil, dan selalu timbul krad (lapis ke tiga yang terbentuk pada *interface* fase organik dan fase air (pada alat ekstraksi) sehingga menyulitkan perpindahan massa) pada proses ekstraksi<sup>[5]</sup>. Untuk meningkatkan K<sub>D</sub> thorium (sekalius uranium) menggunakan

larutan kurang stoikhiometri antara ion nitrat dan ion logam atau disebut dengan proses *thorex* miskin asam (*acid deficiency thorex process*).

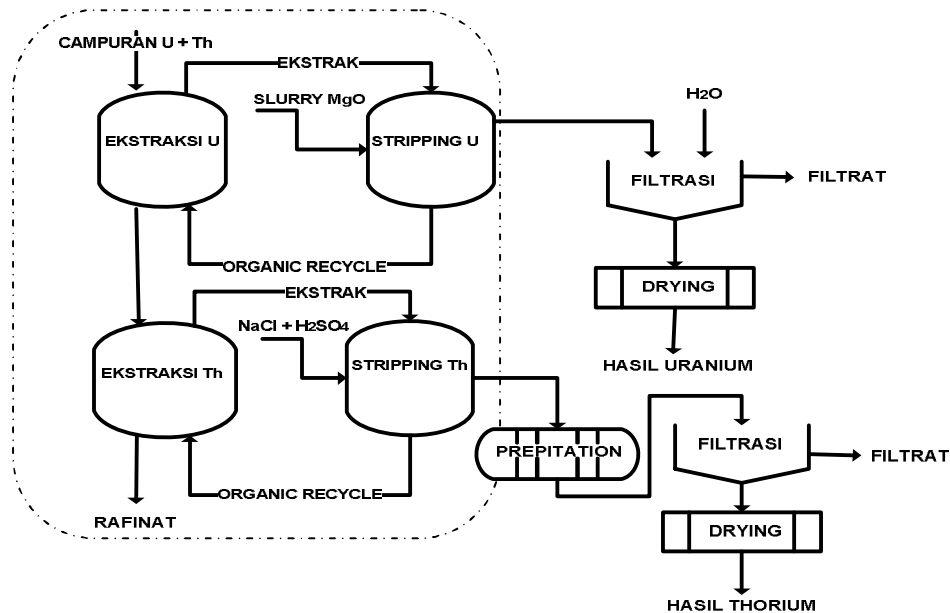
Gambar 1 memperlihatkan bahwa koefisien distribusi (K<sub>D</sub>) unsur thorium sangat kecil dibandingkan koefisien distribusi unsur uranium. Demikian juga pengaruh keasaman terhadap unsur thorium dan produk fisi terutama zirkonium, niobium dan rutenium. Tingkat oksidasi thorium yang paling stabil adalah Th(IV) yang sifat-sifat kimiawi sangat mirip dengan zirkonium yang merupakan produk fisi paling menimbulkan permasalahan dalam pemisahan, karena menimbulkan krad<sup>[9-11]</sup>.

Dengan demikian pemilihan keasaman sistem dalam proses ekstraksi uranium-thorium sangat sensitif kaitannya dengan pemisahan thorium-uranium dengan produk fisi dan pembentukan krad. Apabila digunakan keasaman rendah maka unsur Zr dengan mudah akan terpisah pada siklus pertama, dan pada keasaman rendah krad berkurang. Namun, pada keasaman rendah pula unsur Nb dan Ru akan lebih mudah masuk ke fase organik sehingga faktor dekotarnisasi menjadi kecil.

Diagram alir blok pemisahan dalam proses ekstraksi *stripping* antara uranium dengan thorium diperlihatkan pada Gambar 2<sup>[9]</sup>.



Gambar 1. Koefisien distribusi thorium, uranium dan hasil fisi<sup>[5]</sup>.



Gambar 2. Proses ekstraksi – *stripping* uranium dan thorium <sup>[9]</sup>.

## TATA KERJA

### Bahan dan alat

Uranium, thorium, air bebas mineral, TBP, kerosin *ouderless* (tidak bau), asam nitrat, segenap larutan yang dipakai sebagai pendukung analisis. Peralatan gelas (beker gelas, pipet takar, pipet mata, corong gelas, labu takar, erlenmeyer), kertas saring, peranti proteksi radiasi, peranti analisis potensiometri.

### Cara kerja

1. Dibuat campuran simulasi uranium dengan thorium perbandingan 1 : 1, kemudian ditentukan konsentrasi masing-masing dengan proses ekstraksi - *stripping*.
2. Dilakukan pemisahan antara uranium dengan thorium secara ekstraksi menggunakan TBP yang bervariasi masing-masing 20%, 25%, 30%, 35%,

40% dan 45%. Rafinat berupa thorium bersama impuritasnya. Proses berikutnya men-*stripping* uranium fasa organik menggunakan asam nitrat bervariasi masing-masing dari 0,4 hingga 0,65 N dengan air panas pada temperatur 60 - 70°C.

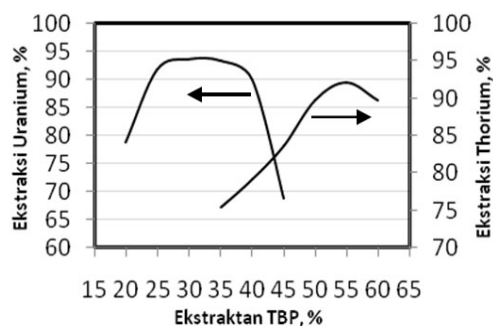
3. Proses ekstraksi thorium menggunakan TBP dilakukan dengan variasi masing-masing 35%, 40%, 45%, 50%, 55%, dan 60%. Rafinat yang terpisah dari thorium adalah impuritas yang ditampung sebagai limbah atau efluen proses. Langkah selanjutnya thorium fasa organik di-*stripping* menggunakan air panas pada temperatur 60 – 70°C dengan variasi keasaman (dimulai dari 0,4 – 0,65 N) kembali ke fasa air menjadi thorium bebas dari impuritas.
4. Analisis kandungan uranium dan thorium masing-masing dilakukan dengan menggunakan metode potensiometri.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Proses ekstraksi

Dari Gambar 3 dan Tabel 1 pada lampiran terlihat pada proses ekstraksi mulai konsentrasi ekstrak 20% hingga 30% terjadi kenaikan hasil ekstraksi uranium dengan hasil dari 78,9276% naik menjadi 93,6924%, selanjutnya pada kenaikan ekstrak hingga lebih tinggi lagi hingga 40%. Kenaikan uranium yang diperoleh hanya sedikit (kecil) yaitu sebesar 68,7859%. Hal ini disebabkan ekstrak mulai tidak mengikat uranium lagi. Sedangkan pada proses ekstraksi thorium (Gambar 3 dan Tabel 2 pada lampiran) ekstrak dimulai 35% hingga 55% hasil thorium yang diperoleh sebesar 75,4276% naik terus hingga menjadi 92,0754%. Hal ini berarti ekstrak pada *range* antara 35% hingga 55% tersebut, cukup baik mengikat thorium. Apabila ekstrak dinaikan di atas 55%, hasil ekstraksi thorium cenderung turun. Hal itu dimungkinkan ekstrak 60% sudah mulai tidak mengikat thorium lagi, karena hasil thorium dari 92,0754% menurun menjadi 89,7559%.

Keadaan proses ekstraksi antara uranium dengan thorium menurut pustaka [5-6,10] dapat dijelaskan sebagai berikut: karena KD thorium kecil (Gambar 1) sehingga kadar thorium yang terekstrak kecil (dibandingkan antara thorium dengan uranium), maka diperlukan nisbah laju alir yang tinggi antara fase organik dan fase air Fase air



Gambar 3. Korelasi ekstraksi antara U dan Th terhadap pelarut TBP.

harus pada suhu kamar dan konsentrasi umpan dibatasi 1 mol/liter, agar thorium hilang fase ke tiga (krad) dapat dihindari. Karena fase ke tiga ini terbentuk juga dipengaruhi keasaman, maka perlu dibatasi konsentrasi asam nitrat dan larutan umpan dan *scrub*. Formulasi umum fase larutan mengandung 1 mol/liter  $\text{HNO}_3$  dan *scrub* 0,01 hingga 0,1 mol/liter  $\text{HNO}_3$ , atau larutan umpan tidak mengandung asam nitrat sedang *scrub* mengandung 1 mol/liter  $\text{HNO}_3$  [7]. Namun, keasaman yang rendah pada larutan umpan dan *scrub* akan

menyebabkan kehilangan thorium melalui aliran limbah (rafinat) terutama karena kemampuan ekstraksi thorium yang kecil. Oleh karena itu konsentrasi  $\text{HNO}_3$  ditambahkan ke aliran fase air sebelum meninggalkan alat ekstraksi, yang akan menghasilkan konsentrasi asam lebih tinggi sehingga kehilangan thorium dapat dikurangi.

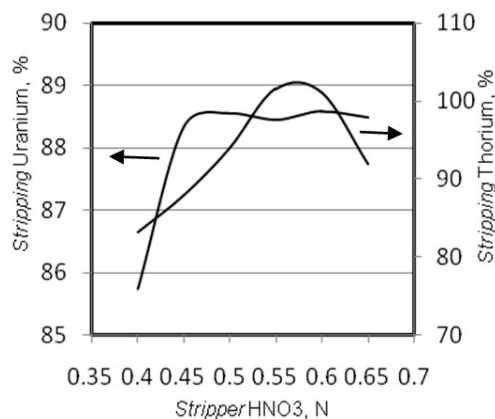
Selama melakukan proses ekstraksi uranium – thorium dapat diamati adanya krad. Adapun krad adalah lapis ke tiga yang terbentuk pada *interface* fase organik dan fase air (pada alat ekstraksi), sehingga menyulitkan perpindahan massa. Timbulnya krad dipengaruhi oleh kadar thorium itu sendiri, keasaman larutan dan senyawa yang ditimbulkan oleh proses hidrolisis ekstrak TBP berupa senyawa MBP (Mono Butyl fosfat) dan DBP (Di Butyl fosfat), yang disebabkan oleh radiasi maupun keasaman. Dengan timbulnya krad tersebut proses ekstraksi tidak dapat berjalan [4-6].

### Proses *stripping*

Dari Gambar 4 dan Tabel 3 pada lampiran memperlihatkan hasil *stripping* baik uranium ataupun thorium menggunakan *stripper* asam nitrat dengan air bebas mineral (ABM) temperatur 60 – 70 °C. Pada keasaman *stripper* 0,40 - 0,45 N hasil *stripping* uranium dan thorium semakin naik. Apabila konsentrasi keasaman proses

*stripping* dinaikkan lebih tinggi dari 0,45 hingga 0,65 N, hasil uranium yang diperoleh hampir sama dengan keasaman 0,45 N. Hal itu dimungkinkan semua uranium pada fasa organik untuk berubah menjadi uranium fasa air telah mengalami kejenuhan seperti ditunjukkan pada reaksi 2. Sebaliknya proses *stripping* thorium pada kenaikan konsentrasi asam nitrat pada berbagai variasi konsentrasi dari 0,4 hingga 0,55 N hasil thorium yang diperoleh bertambah dari 75% hingga 96%. Apabila konsentrasi keasaman proses *stripping* dinaikkan hasil thorium cenderung menurun, ini berarti pada proses *stripping* thorium fasa organik untuk berubah menjadi fasa air telah kejenuhan (ditunjukkan pada reaksi 3).

Proses *stripping* thorium dan uranium telah diperoleh hasil *stripping* yang cukup baik yaitu hasil masing-masing untuk thorium sebesar 98,6392 % dan 88,9452 % untuk uranium, seperti ditunjukkan dalam Tabel 3.



Gambar 4. Korelasi hasil *stripping* U, Th terhadap suhu *stripper*.

## SIMPULAN

Hasil percobaan simulasi uranium dengan produk fisi simulan berupa thorium dapat disimpulkan sebagai berikut :

Telah berhasil dilakukan proses ekstraksi-*stripping* campuran antara uranium-thorium simulasi sebagai produk fisi

dalam proses ekstraksi-*stripping* sebagai solvent TBP/kerosin dan sebagai *stripper* ABM asam nitrat dengan keasaman rendah .

Parameter proses ekstraksi-*stripping* uranium - thorium yang cukup baik diperoleh pada proses ekstraksi 30% TBP/70% kerosin untuk uranium hasilnya sebesar 93,6924% dan 55% TBP/45% kerosin untuk thorium hasilnya sebesar 92,0754%.

Proses *stripping* hasilnya uranium pada berkeasaman 0,5 N (HNO<sub>3</sub>) sebesar 88,9452% dan thorium pada berkeasaman 0,6 N (HNO<sub>3</sub>) sebesar 98,6392%.

## DAFTAR PUSTAKA

- [1]. IEBE-PTBN. (2010). Panduan Kegiatan Tahun 2011. Kegiatan Pengembangan Teknologi Bahan Bakar Reaktor Riset, G-1, Serpong.
- [2]. Supardjo dan Widodo,G. (2007). Kajian Pengaruh Bentuk Butir Serbuk UMo Dalam Fabrikasi Bahan Bakar Dispersi UMo-Al Tipe Pelat. Buletin Triwulan Daur Bahan Bakar Nuklir. URANIA. PTBN - BATAN, Vol. 13 No. 4, hal. 147 - 154 Serpong, ISSN 0852 - 4777, Akreditasi No. 71/Akred - LIPI/P2MB/5/2007.
- [3]. Masrukan, Kadarjono, A. (2010). Pengaruh Proses Quenching Terhadap Laju Korosi Bahan Bakar Paduan UZR. Jurnal Teknologi Bahan Bakar Nuklir, Vol. 6 No. 1, PTBN - BATAN, ISSN 1907-2635, 82/Akred-LIPI/ P2MB/ 5/2007, Serpong, hal. 41-49.
- [4]. Kumar, P., Pal, A., Saxena, M.K., Ramakumar, M.K. (2007). Supercritical Fluid Extraction of Uranium and Thorium From Solid Matrices. Radioanalytical Chemistry Section, Radiochemistry and Isotope Group, Bhabha Atomic Research Centre, Trombay, Mumbai 400085, India, Desalination 232 (2008), 71-79.

- [5]. Janúbiac.B.S. Amaral, Carlos A. Morais. (2010). Thorium and Uranium Extraction from Rare Earth Element in Monazite Sulfuric Acid Liquor Through Solvent Extraction. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN/CNEN), Av. Presidente Antônio Carlos, 6627 Pampulha, 30.123-970 Belo Horizonte, MG, Brazil.
- [6]. Masduki, B., R Didiek, R. H., Sukarsono,R. (2002): Penyusunan Flow Sheet Olah-Ulang Bahan Bakar Campuran Bekas Reaktor Suhu Tinggi, (U, Th)O<sub>2</sub>. Prosiding Seminar ke-7 Teknologi dan Keselamatan PLTN Serlo Fasilitas Nuklir Bandung, ISSN: 0854 -2910.
- [7]. Volk, V.I., Yu, A., Vakhrushin, And Mamaev. (1998): Extraction of Uranium and Thorium with Tributyl Phosphate from Acid Solution Containing Fluoride and Nitrate Anions. State Scientific Center of The Russian Federation, Moscow, Rusia.
- [8]. Ritcey, G.M., Lucas, B.H. (1974): Co-Extraction and Separate Recovery of Uranium and Thorium from Acid solution. United State Patent 3.835.213, Both of Ottawa, Ontario, Canada.
- [9]. Masduki, B., Mashudi, Didiek R.H. (2000): Pembentukan Krad Ekstraksi U-Th Dalam Satu "Stage" Pesawat Pengaduk Penegap. Prosiding Pertemuan dan Presentasi Ilmiah, Penelitian Dasar dan Ilmu Pengetahuan dan Teknologi Nuklir, P3TM-BATAN, Yogyakarta.
- [10]. Masduki, B., Sukarsono R., Susiantini E., Sucahyo D.H. (2001): Pembentukan Krad Pada Proses *Stripping* Larutan Uranium dan Thorium. Prosiding Pertemuan dan Presentasi Ilmiah, Penelitian Dasar dan Ilmu Pengetahuan dan Teknologi Nuklir, P3TM-BATAN, Yogyakarta.

## Lampiran

Tabel 1. Hasil analisis ekstraksi uranium.

No. <i>Solvent</i>	Ekstraksi Uranium		Kadar Uranium, %
	TBP, %	Kerosin, %	
1	20	80	78,9276
2	25	75	91,8762
3	30	70	93,6924
4	35	65	93,4275
5	40	60	89,9086
6	45	55	68,7859

Tabel 2. Hasil analisis ekstraksi thorium.

No. <i>Solvent</i>	Ekstraksi Thorium		Kadar Thorium, %
	TBP, %	Kerosin, %	
1	35	65	75,4276
2	40	60	79,1462
3	45	55	83,6724
4	50	50	89,7575
5	55	45	92,0754
6	60	40	89,7559

Tabel 3. Hasil analisis *stripping* uranium.

No.	<i>Stripping</i>	
Keasaman HNO <sub>3</sub> , N ABM = 60 – 70°C,	Uranium, %	Thorium, %
0,40	86,6405	75,9648
0,45	87,2348	96,6749
0,50	88,9873	98,4509
0,55	88,9052	97,5974
0,60	88,8959	98,6392
0,65	87,7283	97,9056